

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—46761

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 4/82

識別記号

庁内整理番号
6846—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月16日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 鉛蓄電池用鉛合金部材の製造法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭57—157624

⑯ 発 明 者 高橋勝弘

⑰ 出 願 昭57(1982)9月9日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 発 明 者 福田貞夫

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑰ 発 明 者 福永秀美

⑰ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

鉛蓄電池用鉛合金部材の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 鉛—カルシウム系合金を溶融状態から冷却固
化した後、鉛および鉛合金を溶解する溶液で表面
部のみを溶解することを特徴とする鉛蓄電池用鉛
合金部材の製造法。

(2) 鉛—カルシウム系合金を溶融状態から冷却固
化した後、鉛および鉛合金を溶解する溶液で表面
部のみを溶解する工程と、次に圧延する工程を有
する鉛蓄電池用鉛合金部材の製造法。

(3) 鉛—カルシウム系合金を溶融状態から冷却固
化した後、鉛および鉛合金を溶解する溶液で表面
部のみを溶解する工程と、次に前記の溶液中で溶
解した鉛イオンを還元して前記合金の表面に析出
させる工程及び圧延する工程を有する鉛蓄電池用
鉛合金部材の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、鉛蓄電池用鉛合金部材、特に正極格
子用合金の製造方法に関するものである。

従来例の構成とその問題点

従来から鉛蓄電池の格子あるいは極柱などの部
材には鉛(Pb)—アンチモン(Sb)系合金が主に使用
されて来たが、近年はメンテナンスフリー化の要
望に対処するため、Pb—カルシウム(Ca)系合金
が主に使用されている。このPb—Ca系合金は、
水素過電圧がPb—Sb系合金より大きいため、
電解液中の水の電気分解あるいは自己放電が少な
いなどの長所を持っている反面、この合金を正極
に使用した場合腐食が激しく、しばしば寿命の一
原因になっていた。Pb—Ca系合金の腐食は、
全面腐食と粒界腐食であるが、金属間化合物であ
るPb₃Caが多く存在している金属結晶粒界の腐
食が激しく、そのため格子などが切断しその役割
を十分に果たすことができなくなる。これはこの
粒界が他の部分より腐食されやすく、腐食される
ことにより合金より密度の小さい酸化物が生成し、
この粒界が拡張され、これによりまた新しい合金

面が露出し、この部分が同様に腐食され膨張を起こすような悪循環によって切斷されるのである。

また、この粒界腐食は鋳造したPb-Ca系合金をロール圧延加工^{などの圧延}を行うことにより、この粒界が分散され、見掛け粒界が無くなるため粒界腐食は減少するが、その反面全面腐食が激しくなる欠点があった。

鋳造したPb-Ca系合金の腐食は、前記のように、金属結晶粒界が特に激しく、それ以外の部分の腐食は緩やかである。またこの合金の鋳造品の断面の金属結晶組織を観察すると、合金部材の中心部と鋳型に接する表面部ではその結晶粒の形状が異なっていることが判かった。即ち、中心部の形状は粒形の横と縦の比率がほぼ等しい円形状をしているのに対し、表面部のそれは、縦方向が非常に長い構造で、この長い方向は中心部に回っている。そのためPb-Ca系合金では特にその表面部での粒界腐食の深さが深くなりやすい。また圧延すると粒界腐食は減少するが、全面腐食が激しくなるのは腐食されやすい結晶粒界が拡げられ

ることによるものであり、Pb-Ca系合金の耐食性を向上するためにはこの結晶粒界を無くすかあるいは少なくすることが有効である。しかし、現在まで合金組成による改善は困難とされている。

発明の目的

本発明は、Pb-Ca系合金の耐食性を向上してこの合金を使用鉛蓄電池の寿命を改善することを目的とする。

発明の構成

本発明は、Pb-Ca系合金を鋳造後、その部材の表面部のみの粒界を優先的に溶解することを特徴とするもので、これによりPb-Ca合金部材の切斷あるいは全面腐食を改善するものである。

本発明によれば腐食されやすい結晶粒界が表面部に存在しないため、酸化物生成による膨張を抑制でき、切斷しにくくなる。なお、この溶解の程度は、金属組織の観察結果から、合金部材の表面部のみで十分に効果を発揮できることがわかった。

このように結晶粒界を優先的に溶解した合金部材は、溶解した部分が空隙になるため、これらを

ペースト式極板の格子に使用する場合、ペーストと格子の絡み合いが良好になる。

さらにこの部材を圧延すると、上記の空隙部がなくなり、合金部材の表面は腐食されやすい結晶粒界が存在せず、腐食されにくい部分のみとなり、従来の圧延品では酸化減量が未圧延品に比較して大きくなる欠点があったのに対して、本発明品は粒界腐食も全面腐食も改善できる。

しかし、上記の処理によって溶解した鉛イオンは、そのまま排棄すると公害の問題があり、また使用する鉛の損失にもなるので、これらを有効に回収するため、この溶液中で鉛合金部材上に鉛を還元析出させるのが好ましい。この還元析出は、電気化学的な方法でも、あるいは化学的な方法のいずれでも効果がある。これにより鉛合金部材の表面は純粋で被覆されることになり、耐食性も良好になる。

本発明は、鋳造品のみでなく、鉛合金のシートをエキスパンド加工あるいは打ち抜き加工して格子を得る方法にも適用できる。

本発明で、鉛合金の表面部を溶解する溶液としては、鉛合金などの金属組織を観察するためのエッチングに用いるエッチング液が適している。このエッチング液としては、硝酸あるいは酢酸と過酸化水素の混合液が一般に用いられている。このエッチング液を用いると、鉛合金の表面部は溶解され、特に金属結晶粒界が激しく溶解される。

実施例の説明

実施例1

Pb-Ca系合金の代表例として、Pb-Ca (0.08重量%) - Sn (0.5重量%) 合金を用いる。この合金を450℃に加熱溶解し、150℃の鋳型において、巾3mm、高さ30mm、厚さ2mmの板状鋳物を鋳造した。この試料をAとする。次に容積比で酢酸20部と過酸化水素10部及び水100部を混合した液中に前記の試料Aを1分間浸漬した。この浸漬により鉛合金部材の表面が溶解していることを顕微鏡観察により確認した。この試料をBとする。

また、厚さが4mmである他はAと同様の試料を

発明の効果

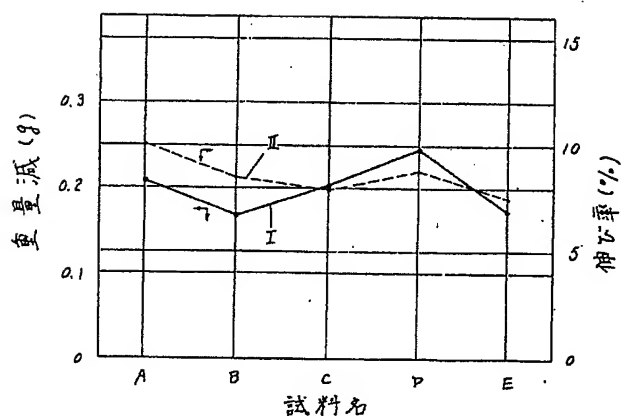
以上のような本発明によればPb-Cu系合金の粒界腐食および全面腐食を抑制することができ、この鉛合金部材を鉛蓄電池の正極に使用することにより、電池寿命を改善することができる。

4、図面の簡単な説明

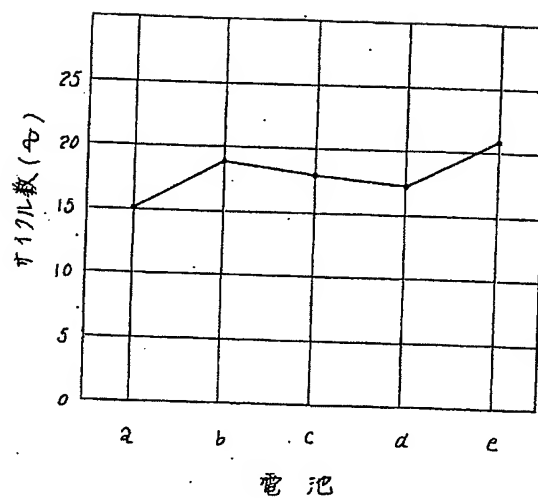
第1図は合金試片の陽極酸化後の重量減と試料の伸び率の比較を示す図、第2図は充放電サイクル寿命の比較を示す。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



Bと同様の処理をし、次にロール圧延により厚さ2mmまで圧延した。この試料をCとする。さらに溶解処理をせずに同様に圧延した試料をDとする。

これらの試料A~Dを巾3.0mmに調整した後、対極として純鉛液、電解液として比重1.28(20℃)の硫酸を使用し、室温において20mA/cm²の定電流で20日間陽極酸化を行い、水洗後この生成した酸化物を除去し、重量減を測定した。さらに粒界腐食の1つの評価として、試料の酸化による伸び率を測定した。これと同時に試料表面の状況を顕微鏡により観察した。

これらの結果の例を第1図に示す。第1図において、Iは重量減を、IIは伸び率を示す。この図から試料AとBを比較すると、酸化減量、伸び率とも試料Bの方が小さいことが明らかで、さらに顕微鏡観察の結果試料A、Bとも粒界は凹状になっているが、その巾はBの方がやや狭いことが観察された。またCとDを比較すると、Cの方が重量減、伸び率とも小さいこと、さらにAとCを比較すると、重量減はほぼ同一であることが明らか

実施例1と併せて示す。この図から、溶解処理後鉛を析出させ圧延した試料Eは、溶解処理後鉛を析出させずに圧延した試料に比較して、重量減がさらに小さくなることが明らかである。

実施例3

実施例1および2で耐食性に効果のあった本発明品を鉛蓄電池用格子に使用した場合の効果について示す。

Pb-Ca(0.08重量%) - Sn(0.5重量%)の合金を巾2.8mm、長さ80mmで厚さが2.8mmおよび4.0mmの通常の形状を有した格子に鋳造した。なお4.0mm^厚の格子の巾は2.8mm品より狭くし、格子1枚の重量をほぼ同一とした。この状態で2.8mm厚の格子を正極に使用した電池をaとする。つぎに2.8mm厚のものを容積比で酢酸20部、過酸化水素10部、水100部の混合溶液中で1分間処理する。この格子を正極に使用した電池をbとする。

4.0mm厚のものについては、溶解処理を行わずに2.8mmまでロール圧延した格子を正極に使用

である。またAとDを比較すると、重量減はDの方が大きい。これらのことから、本発明品は鋳造品においては、従来品に比較して重量減、粒界腐食などが改善できること、また圧延品については、従来の溶解処理しない圧延品に比較して重量減などが改善できることが明らかである。

実施例2

実施例1と同様にPb-Ca-Sn合金の鋳造品を酢酸、過酸化水素、水の混合溶液中で処理した後、鉛の還元析出法の一例としてこの中に金属亜鉛を浸漬した。これにより亜鉛が溶解し、鉛イオンが金属鉛になる。この鉛は亜鉛上に析出しやすい性質があるが、亜鉛と鉛合金部材を接触させることにより鉛合金部材の表面にも析出する。これをそのまま使用すると、表面に付着した鉛が簡単に剝離する傾向があるので、これを圧延すると鉛合金部材と鉛が密着する。この時溶解処理により凹部になった部分にこの鉛が入り込んだ状態となる。この試料をEとし、実施例1と同じ方法で重量減と伸び率を測定した。その結果を第1図に

した電池をdとする。また、溶解処理後2.8mmまで圧延した格子を正極に使用した電池をeとする。さらに溶解処理後その表面にイオン化傾向の差を利用して鉛を析出させ、2.8mmまで圧延した格子を正極に使用した電池をeとする。

これらの格子に通常の方法でペーストを充填し、対極として従来の負極板、セパレータとしてガラスマットを使用し、10時間率放電で約3.3Ahの容量の電池を作製した。これらの電池を0.1Cで336時間充電し、0.3Cで1セル当たり1.75Vになるまで放電する操作を1サイクルとしてサイクル寿命を測定した。なお、寿命は3サイクル目の放電持続時間の1/2になるまでのサイクル数で表した。結果の例を第2図に示す。寿命終了後、これらの電池を分解した結果、正極格子はほとんど酸化されていることが明らかになった。第2図から本発明品b, c, eは従来品a, dに比較して寿命が改善されていること、またその効果は、実施例1および2で示した重量減の低下の順位と同一になることが明らかである。